

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-104689

(43)Date of publication of application : 17.04.1990

(51)Int.Cl. C25D 3/22
C25D 3/56
C25D 5/10
C25D 5/26

(21)Application number : 63-258115

(71)Applicant : KOBE STEEL LTD

(22)Date of filing : 13.10.1988

(72)Inventor : SATO HIROSHI

IKEDA TSUGUMOTO

HISAMOTO ATSUSHI

MIKI KENJI

YAMAMURA NAGISA

(54) TREATING MATERIAL FOR ZN PLATING

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a composite Zn plated steel sheet having superior press formability and adhesion to coating by forming a composite Zn plating layer contg. a specified acrylamide-based polymer on a steel sheet.

CONSTITUTION: When a treated material such as a steel sheet with a Zn plating layer having superior corrosion resistance is produced, a composite Zn plating layer consisting of 0.001-10wt.% (expressed in terms of C) acrylamide-based polymer contg. $\geq 10\text{mol}\%$ N-methylol (meth)acrylamide units in polyacrylamide and the balance Zn or Zn alloy is formed as the Zn plating layer. A composite Zn plated steel sheet having superior press formability and also having superior adhesion to coated a film without requiring pretreatment before coating is obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

平2-104689

⑬ Int. Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)4月17日

C 25 D 3/22
3/56
5/10
5/266686-4K
6686-4K
7325-4K
7325-4K

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 Zn系めつき処理材

⑯ 特 願 昭63-258115

⑰ 出 願 昭63(1988)10月13日

⑱ 発 明 者 佐 藤 廣 士 兵庫県神戸市東灘区住吉宮町7-3-27
 ⑱ 発 明 者 池 田 貢 基 兵庫県神戸市灘区篠原伯母野山町2-3-1
 ⑱ 発 明 者 久 本 淳 兵庫県神戸市灘区篠原伯母野山町2-3-1
 ⑱ 発 明 者 三 木 賢 二 兵庫県姫路市花影町1-5
 ⑱ 発 明 者 山 村 な ぎ さ 兵庫県高砂市荒井町蓮池3-8-14
 ⑲ 出 願 人 株式会社神戸製鋼所 兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号
 ⑳ 代 理 人 弁理士 植木 久一

明 細 書

1. 発明の名称

Zn系めつき処理材

2. 特許請求の範囲

N-メチロール(メタ)アクリルアミド単位を10モル%以上含有するアクリルアミド系ポリマーをC量換算で0.001~10重量%含有し、且つ残部がZn若しくはZn合金であるZn系めつき層が基材表面に形成されていることを特徴とするZn系めつき処理材。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は基材表面にZn或はZn合金よりなるZn系めつき層を形成したZn系めつき処理材に関するものである。

【従来の技術】

鋼板等にZn系めつきを施してなるZnめつき処理材は耐食性が良好である為、従来より自動車、家電製品、建築用材をはじめ、幅広い分野で用いられている。しかし技術が急速に向上してい

る昨今においては、Znめつき処理材の耐食性についても一層高度のものが要求されるようになってきている。このような要求に対して、従来は

(1) めつき付着量を増加させる

(2) Zn-Ni或はZn-FeなどのZn系合金めつきを採用する

等の対策がとられていた。

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら上記(1)の方法においては、めつき付着量が増大するにつれて、プレス成形の際にめつき層が金型に付着するビルドアップ現象を招き、又上記(2)の方法においては、合金めつき層が硬い為プレス成形の際にめつき層が剝離するパウダリング現象を招き、結局(1)、(2)のいずれの方法もプレス成形性を損うという問題があった。

まためつき処理材を自動車や家電製品等の部材に用いる場合は、塗装を施して用いるのが一般的であるが、Zn系めつきを施した表面は塗膜密着性が不十分の為、硝酸塩やクロム酸塩等を用いて

塗装前処理を行なうことが余儀なくされ、工程が複雑となる傾向にあった。

本発明はこの様な状況に鑑みてなされたものであってその目的は、プレス成形の際にビルドアップ現象やパウダリング現象を生ずることなく、優れたプレス成形性が得られ、且つ塗装前処理を行なわなくても優れた塗膜密着性が得られるZn系めっき処理材を提供する点にある。

【課題を解決するための手段】

本発明は、N-メチロール(メタ)アクリルアミド単位を10モル%以上含有するアクリルアミド系ポリマーをC量換算で0.001~10重量%含有し、且つ残部がZn若しくはZn合金であるZn系めっき層が基材表面に形成されていることを要旨とするものである。

【作用】

本発明者等は従来のZnめっき材及びZn合金めっき材がプレス成形性に劣る点についてその原因を追究し検討した。その結果従来のZn系めっき面は、潤滑性の乏しさがビルドアップを招く原

因となっており、又Zn-Ni、Zn-FeをはじめとするZn合金めっきでは、めっき層が硬すぎて、めっき素材の硬さと違いすぎることがパウダリングを招く原因となっているという知見を得た。

そこでZnめっきの潤滑性及びZn系合金めっき層の硬さを改善する方策を検討した結果、めっき層に有機ポリマーを含有させれば、潤滑性が優れたものとなり、また同時にめっき層の硬さも通常使用されるめっき基材の硬さにほぼ近似したHv100~200程度とすることができて、めっき処理材のプレス成形性が改善されることがわかった。一方塗装性について検討した結果、めっき層表面に極性基を付与すれば、極性基の作用によりめっき層表面と塗膜の間に水素結合を生じ、塗装前処理なしに優れた塗膜密着性が得られるとの結論を得た。そして前記有機ポリマーとして、非イオン系ポリアクリルアミド系ポリマーやポリビニルアルコール系ポリマーを用いたところ塗膜密着性は良好でなかった。そこでアクリルア

ミドポリマーにN-メチロール(メタ)アクリルアミドを含有させたアクリルアミド系ポリマーまたはメタクリルアミド系ポリマーを用いたところ優れた塗膜密着性が得られることがわかった。即ち本発明においては上記ポリマー中に存在するメチロール基の極性作用によって、めっき層表面と塗膜の間に水素結合を形成して塗膜密着性が向上するものと考えられる。

含有量の上限は限定されないが含有量が70モル%を超えても、それ以上の添加効果は得られない。従って70モル%以下の含有量であることが好ましい。

第1図はアクリルアミドポリマー中のN-メチロールアクリルアミド単位量を種々変化させた試料につき、塗装材のゴバン目エリクセン試験(テープ剥離試験)による塗膜剥離率を測定した結果を示す。尚めっき層はZn-1%アクリルアミドポリマーめっき:20g/m²、塗膜はアミノアルキッド系塗膜:20μmとした。

第2図より明らかな様に、めっき層中におけるアクリルアミド系ポリマーの含有量が0.001重量%未満の場合は、プレス成形性、塗装性のいずれも改善効果はなく、一方含有量が10重量%を超えるとパウダリング現象が生じやすくプレス成形性が損われる。

尚耐食性向上の観点からめっき層中にNi、Fe、Co、Cr、Mnの群より選択される1種又は2種以上を添加したZn系合金めっきとすることもできる。その場合の上記元素の添加量は

第1図より明らかな様に、アクリルアミド系ポリマー中のN-メチロール(メタ)アクリルアミド単位の含有量は、10モル%未満では含有量が少なすぎて塗膜との密着性が十分でない。従って含有量は10モル%以上あることが必要である。

3～20重量%であることが好ましい。

めっき付着量は、 1 g/m^2 未満の場合、基材表面を十分に被覆することが困難である。一方 40 g/m^2 を超える付着量としてもプレス成形性及び塗装性の面でそれ以上の効果が得られない。従ってめっき付着量は $1\sim40\text{ g/m}^2$ とするのが好ましい。

次に本発明において用いられるめっき基材は、銅板、Al板、Cu板をはじめとして、めっきが可能なる素材であればどのようなものにも適用できる。又この様な基材にZnめっき、Zn系合金電気めっき、或は例えば7～15重量%Fe-Zn合金溶融Znめっき銅板等の合金化溶融Znめっきを施したものを基材として用い、これらのめっき素材のめっき層の表面に本発明に係るめっき層を施した重層のめっき層を形成することもできる。

本発明におけるめっき方法は特に限定されないが、例えば電気めっきの常法に従って、めっきに先立ってめっき基材に対して脱脂、酸洗等の表面

浄化処理を施した後、Znイオン（合金めっきの場合は、合金素材となる金属イオンを含む）及びN-メチロール（メタ）アクリルアミドポリマーを含む水溶液からなる電気めっき浴中にめっき基材を浸漬し電解することにより行なうことができる。尚電気めっき浴を使用する場合は、該めっき浴中の（メタ）アクリルアミド系ポリマーを $0.1\sim100\text{ g/l}$ 含有する様に調整しておけば目的組成のめっき層を安定して形成することが容易となる。

尚本発明の前記めっき層はめっき基材上に単層で形成したものであっても良いが、該めっき層をベースとしてそれより下層または上層に他のめっき層を形成する場合を排除するものではない。

以下実施例について説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではなく、前・後記の趣旨に徴して適宜設計を変更することは本発明の技術的範囲に含まれる。

【実施例】

実施例1

脱脂及び酸洗の前処理を施した冷延銅板に電気めっきを行ないめっき試料を作製した。めっき浴としては、Znめっき浴及びZn合金めっき浴にアクリルアミド系ポリマーを添加したものを用い、比較材用としてはポリマーを添加しないものも用いた。尚各試料のめっき付着量は 20 g/m^2 とした。

作製した試料についてプレス成形性及び塗装性を測定した。

プレス成形性については、ドロビード試験後のめっき剥離量で評価した。

塗装性については、めっき銅板にアミノアルキッド系塗料を約 $20\mu\text{m}$ 塗布し、ゴパン目エリクセン試験による塗膜剥離率で評価した。結果を第1表に示す。

尚第1表中、プレス成形性及び塗装性の各評価欄における○、△及び×の印はそれぞれ下記の意味をあらわす。

プレス成形性：

○：めっき剥離量	0.5 g/m^2 以下
△：	" $0.5\sim1.0\text{ g/m}^2$
×：	" 1.0 g/m^2 以上

塗 装 性：

○：塗膜剥離率	5% 以下
△：	" 5～30%
×：	" 30% 以上

（以下余



第 1 表

No.	めっきの 種 類	めっき液中の ポリマー含有量 (重量%)	ポリマー中のN- メチロールアクリ ルアミド単位量 (モル%)	プレス 成形性	塗装性	備 考
1	Zn	0.001	50	○	○	実施例
2	Zn	1	20	○	○	"
3	Zn-10%Ni	10	10	○	○	"
4	Zn-15%Fe	0.1	70	○	○	"
5	Zn	—	—	×	×	比較例
6	Zn	0.0005	20	×	×	"
7	Zn	20	20	△	○	"
8	Zn-15%Fe	1	5	○	△	"

第1表の結果より明らかな様に、本発明に係るZn系めっき処理材は、プレス成形性及び塗装性のいずれにおいても優れた性能を示している。

尚本発明に係るZn系めっき処理材は、燐酸塩処理などの塗装前処理を行わなくても上記の様に優れた塗装性を有するが、塗装前処理を行ってもその塗装性に悪影響を及ぼすものではない。

実施例 2

通常のZnまたはZn合金めっき層上に第2層として本発明のめっき層を形成する場合について下記の実験を行なった。

陽極・陰極を行なった冷延鋼板に各種Zn系(ZnまたはZn合金)めっきを施した後、アクリルアミド系ポリマーを添加したZnめっき浴を用いて電気めっきを行ない、めっきサンプルを作成した。尚めっき付着量は、下層：20 g/m²、上層：5 g/m²とした(ただし比較例9の上層付着量は0.5 g/m²)。実施例1と同様にして塗装性を調べたところ第2表に示す様な結果が得られた。

実施例 3

実施例1に準じたZn系電気めっきを行なうに当たり、めっき浴中のアクリルアミド系ポリマー含有量および該ポリマー中のN-メチロールアクリルアミド単位量を変化させながら電気めっきを行なった。得られたサンプルについて、めっきむらの発生程度を目視観察すると共に電流効率を調べたところ第3表に示す様な結果が得られた。

(以下余



第 2 表

下層めっき種類	上層めっき中のポリマー含有量 (重量%)	ポリマー中のN-メチロール アクリルアミド単位量 (モル%)	塗装性
1 Zn	0.001	50	○ ○ ○ ○ ○
2 Zn-10%Ni	1	20	×
3 Zn-15%Fe	10	10	○
4 Zn-5%Cr	0.01	70	△
5 Zn-20%Mn	0.1	30	×
6 Zn	0.0005	20	×
7 Zn-10%Ni	20	20	○
8 Zn-10%Ni	1	5	△
9 Zn-10%Ni	1	20	×
本 発 明			
比 較 例			

表 3 数

ポリマー中のN-メチロール アクリルアミド単位量 (モル%)	めっき浴中のポリマー添加量 (g/L)	めっき組成	外 観	電流効率 ^{*)}
1	1	Zn-17%Fe	○	○
2	10	Zn-21%Fe	○	○
3	0.1	Zn-18%Fe	○	○
4	100	Zn-28%Fe	○	○
5	10	Zn-23%Fe	○	○
6	—	Zn-16%Fe	×	○
7	0.05	Zn-23%Fe	×	○
8	10	Zn-25%Fe	△	△
9	150	Zn-18%Fe	○	×
本 発 明				
比 較 例				

*) 電流効率
○: 90%以上
△: 80~90%
×: 80%未満

*) 外観: 目視により3段階評価
○: めっきむらなし
△: めっきむら有り
×: めっきむら多い

である。

出願人 株式会社神戸製鋼所
代理人 弁理士 植木 久



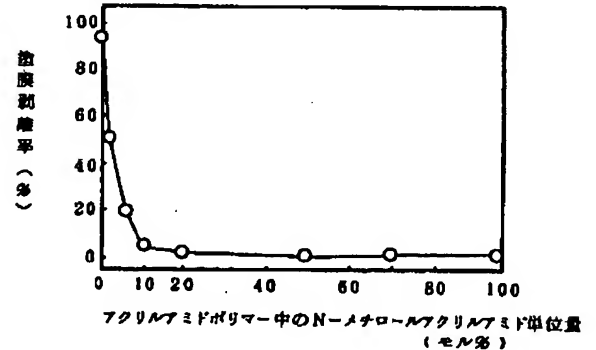
【発明の効果】

本発明は上記の様に構成されているので、プレス成形を行なうに当たり、ビルトアップ現象やパウダリング現象を生ずることなく、優れたプレス成形性が得られると共に、塗装前処理を行なわなくても優れた塗装密着性が得られるZn系めっき処理材が提供できる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、アクリルアミドポリマーを含有するZn系めっき層を施した塗装材に対するゴバン目エリクセン試験による塗膜剥離率と、アクリルアミドポリマー中のN-メチロールアクリルアミド単位量との関係を示す実験図、第2図は、アクリルアミドポリマーを含有するZn系めっき層を施した塗装材に対するゴバン目エリクセン試験による塗膜剥離率と、めっき層中のアクリルアミド系ポリマー含有量との関係、並びに前記Zn系めっき層を施しためっき材に対するドロビー試験後のめっき剥離量と、めっき層中のアクリルアミド系ポリマー含有量との関係を示す実験図

第1図



第2図

